

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-246616

(43)Date of publication of application : 14.09.1999

(51)Int.Cl.

C08F 4/642  
C08F 10/00

(21)Application number : 10-050507

(71)Applicant : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 03.03.1998

(72)Inventor : OTA TAKESHI  
TANAKA AKIRA  
KUBONO KIYOMI  
KADOI YASUNORI  
SADASHIMA TAKANORI

## (54) SOLID CATALYST COMPONENT FOR OLEFIN POLYMERIZATION, CATALYST FOR OLEFIN POLYMERIZATION, AND PRODUCTION OF OLEFINIC POLYMER

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject catalyst component exhibiting a high activity by constituting the catalyst with a titanium compound containing a specific amount or less of an arsenic content with a magnesium compound and an electron donor.

SOLUTION: This solid catalyst component for an olefin polymerization is obtained by constituting the component with (A) a titanium compound containing  $\leq 0.0005$  wt.%, preferably  $\leq 0.0003$  wt.%, more preferably  $\leq 0.0002$  wt.% arsenic content with (B) a magnesium compound and (C) an electron donor. As the component (A), a highly chlorine-containing titanium compound, especially titanium tetrachloride is preferable. As the component (B) a compound of the formula:  $MgR_2R_3$  [ $R_2, R_3$  are each a hydrocarbon,  $OR_4$  ( $R_4$  is a hydrocarbon) or a halogen] is preferable and concretely a magnesium halide, an alkoxymagnesium, etc., are preferable. As the component (C), an aromatic dicarboxylic acid diester, etc., are preferable. An olefin polymerization catalyst is obtained by containing the above catalyst components and an organic aluminum compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-246616

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 F 4/642  
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642  
10/00

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-50507

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月3日

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社  
東京都港区芝五丁目6番1号

(72) 発明者 太田 剛

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 田中 明

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 窪野 清巳

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 門井 泰憲

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 貞嶋 孝典

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 オレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法

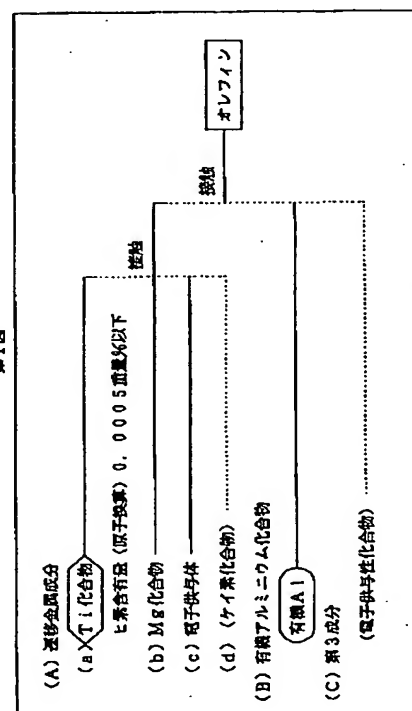
媒およびオレフ

(57) 【要約】

【課題】 高活性を発現するオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ヒ素含有量(原子換算)が0.0005重量%以下であるチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から形成されるオレフィン重合用固体触媒成分を用い、これに有機アルミニウム化合物を組み合わせることで重合用触媒とし、オレフィン重合体を製造する。

図1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒ素含有量（原子換算）が0.0005重量%以下であるチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から形成されることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項2】 チタン化合物が四塩化チタンである請求項1記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

【請求項3】 (A) 請求項1または2記載のオレフィン重合用固体触媒成分および (B) 有機アルミニウム化合物から成るオレフィン重合用触媒。

【請求項4】 (A) 請求項1または2記載のオレフィン重合用固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物および (C) 第3成分としての電子供与性化合物から成るオレフィン重合用触媒。

【請求項5】 請求項3または4記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン類を重合するオレフィン重合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

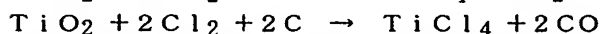
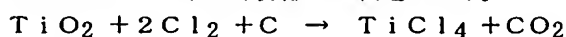
## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は $\alpha$ -オレフィンの重合体を製造するためのオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、触媒成分としてマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分とする固体触媒成分が数多く提案されている。これらの固体触媒成分と有機アルミニウムを組み合わせた触媒は、オレフィンの重合においては高い活性を有するとともに、 $\alpha$ -オレフィンの重合においては高い立体特異性を発現することも良く知られている。また、高い活性を有することから、脱灰工程を省略できることも知られている。しかしながら、重合体中の灰分のより一層の低減および生産性の向上という点から、より一層の触媒活性の向上が望まれている。

【0003】 ところで、チタン化合物、例えば四塩化チタンは、下記反応式のように天然ルチル鉱、合成ルチル鉱、スラグなどの原料とコークス、塩素ガスを反応させた後、固形塩化物を除去し、さらに硫化水素ガス等を吹き込んでバナジウムを分離して製造される。



これらの原料の組成は、例えば、天然ルチル鉱（ケーブルサンド（Cable Sands）鉱）では、 $\text{TiO}_2$  95.49%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.35%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.45%、 $\text{SiO}_2$  0.46%、 $\text{ZrO}_2$  0.36%、 $\text{MnO}$  0.36%、 $\text{CaO}$  0.09%、 $\text{MgO}$  0.04%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.93%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.35%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.15%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  26ppm、 $\text{As}$  10ppm、 $\text{Sn}$  120ppm、 $\text{U}$  36ppm、 $\text{Th}$  40ppm

であり、合成ルチル鉱（石原産業（株）製RP）では、 $\text{TiO}_2$  95.24%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1.81%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.64%、 $\text{SiO}_2$  0.64%、 $\text{ZrO}_2$  0.26%、 $\text{MnO}$  0.08%、 $\text{CaO}$  0.02%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  0.12%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.25%、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0.17%、 $\text{As}$  30ppm、 $\text{Sn}$  25ppm、 $\text{U}$  16ppm、 $\text{Th}$  200ppmである。

【0004】 そのため、原料に由来する鉄、ケイ素、バナジウムなどの不純物を含むことが知られ、一般的には蒸留により不純物の除去が行われている。しかし、微量の不純物の蒸留は、沸点順に留出しないことも多く知られている等、その挙動が未だ十分に解析されたとはいえず、試行錯誤により行われているのが実情である。例えば、四塩化チタンの沸点は136.4℃であり、三塩化ヒ素の沸点は130.4℃であるため、高度な蒸留をすることが必要であるが、微量の三塩化ヒ素を除去することを理論的に解析することは困難であった。

【0005】 このように、微量の不純物が存在するにもかかわらず、チーグラー系触媒においては、チタン化合物中の微量の不純物が活性を低下させることは推定はされていたが、その影響は明らかではなかった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、高活性を発現するオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、チーグラー系触媒において、従来、明らかににはなっていなかったチタン化合物中の微量のヒ素が活性を低下させることを本発明者らが初めて見出した。さらに、ヒ素含有量（原子換算）が0.0005重量%以下であるチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から形成されることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分を用いることにより、前記の問題点を解決できることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成させたものである。

【0008】 すなわち、本発明は以下に示すオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法を提供するものである。

(1) ヒ素含有量（原子換算）が0.0005重量%以下であるチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から形成されることを特徴とするオレフィン重合用固体触媒成分。

(2) チタン化合物が四塩化チタンである(1)記載のオレフィン重合用固体触媒成分。

(3) (A) (1)または(2)記載のオレフィン重合用固体触媒成分および (B) 有機アルミニウム化合物から成るオレフィン重合用触媒。

(4) (A) (1)または(2)記載のオレフィン重合

用固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物および(C)第3成分としての電子供与性化合物から成るオレフィン重合用触媒。

(5) (3) または (4) 記載のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィン類を重合するオレフィン重合体の製造方法。

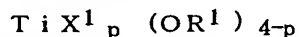
#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明のオレフィン重合用固体触媒成分は、ヒ素含有量(原子換算)が0.0005重量%以下であるチタン化合物、マグネシウム化合物および電子供与体から形成されることを特徴とする。また、本発明のオレフィン重合用触媒は、(A)上記のオレフィン重合用固体触媒成分、(B)有機アルミニウム化合物および必要に応じて(C)第3成分としての電子供与性化合物から成ることを特徴とする。さらに、本発明のオレフィン重合体の製造方法は、前記オレフィン重合用触媒成分を用いてオレフィン類を重合することを特徴とするものである。

【0010】以下に、各触媒成分、調整方法、重合方法等について説明する。

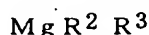
#### 〔I〕各触媒成分

##### (A) オレフィン重合用固体触媒成分



で表されるチタン化合物を用いることができる。上記の一般式(I)において、 $\text{X}^1$ はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 $\text{R}^1$ は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1~10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましく、さらに、直鎖または分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。 $-\text{OR}^1$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 $\text{R}^1$ の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。 $p$ は0~4の整数を示す。

【0013】上記の一般式(I)で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-*n*-プロポキシチタン、テトラ



で表されるマグネシウム化合物を用いることができる。

【0014】上記の一般式(II)において、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、炭化水素基、 $\text{OR}^4$ 基( $\text{R}^4$ は炭化水素

オレフィン重合用固体触媒成分は、チタン、マグネシウムおよび電子供与体を含むものであり、以下の(a)チタン化合物、(b)マグネシウム化合物、(c)電子供与体から形成されるものである。

##### (a) チタン化合物

チタン化合物は、ヒ素含有量(原子換算)が0.0005重量%以下、好ましくは0.0003重量%以下、より好ましくは0.0002重量%以下であるチタン化合物が用いられる。ヒ素含有量を低減させることにより、活性が向上する。

【0011】上記のようなチタン化合物を得るためには、ヒ素の含有量を低減させる任意の方法が用いられるが、一般的には、チタン化合物を製造する蒸留工程において、還流比、段数などを増加させる方法が用いられる。例えば、四塩化チタンには、微量の三塩化ヒ素等のヒ素化合物が含まれている。これを、例えば、実段30段以上、還流比1以上、好ましくは実段40段以上、還流比1以上の蒸留塔を使用して蒸留することにより、ヒ素含有量(原子換算)が0.0005重量%以下の四塩化チタンを得ることができる。

【0012】また、チタン化合物としては、一般式

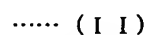
##### (I)



イソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、プロポキシチタントリクロリド、*n*-ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリプロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、ジ-*n*-プロポキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジプロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソプロポキシチタンクロリド、トリ-*n*-プロポキシチタンクロリド、トリ-*n*-ブトキシチタンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどを挙げるることができる。これらの中で、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが活性の面から好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

##### (b) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式(II)



基)、またはハロゲン原子を示す。より詳しくは、炭化水素基として、炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、 $\text{OR}^4$ 基

としては、 $R^4$  が炭素数1～12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等のものを、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を示す。また、 $R^2$  および  $R^3$  は、同一でも異なってもよい。

【0015】上記の一般式(II)で示されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。

【0016】これらのマグネシウム化合物の中でも、マグネシウムハライド、アルコキシマグネシウム、アルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライドが活性の面から好適に使用できる。上記のマグネシウム化合物は、金属マグネシウム、またはマグネシウムを含有する化合物から調製することができる。

【0017】一例としては、金属マグネシウムにハロゲン化合物および一般式  $X^2_m M(OR^5)_{n-m}$  で表されるアルコキシ基含有化合物（式中、 $X^2$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素数1～20個の炭化水素基を示し、 $M$ はホウ素、炭素、アルミニウム、ケイ素またはリン原子を示し、また  $R^5$  は炭素数1～20個の炭化水素基を示す。 $n$ は $M$ の原子価、 $n > m \geq 0$ を示す。）を接触させる方法が挙げられる。

【0018】上記のハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では四塩化ケイ素が好まし

い。上記の  $X^2$  および  $R^5$  の炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。また一例として、 $Mg(OR^6)_2$  で表されるマグネシウムアルコキシ化合物（式中、 $R^6$  は、炭素数1～20個の炭化水素基を示す。）にハロゲン化合物を接触させる方法が挙げられる。

【0019】上記のハロゲン化合物としては、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四塩化スズ、四臭化スズ、塩化水素等が挙げられる。これらの中では四塩化ケイ素が好ましい。上記の  $R^6$  としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；フェネチル、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられる。これらの中では特に炭素数1～10個のアルキル基が好ましい。

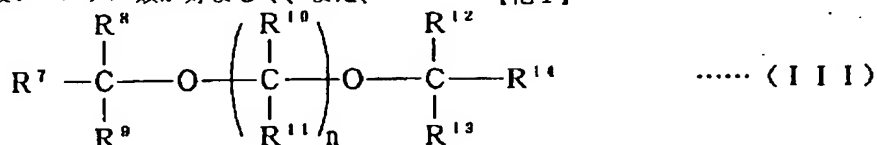
【0020】またこれらの  $Mg$  化合物は単独でも良いし、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持して用いてもよい、さらに2種以上組み合わせて用いてもよい。さらにはハロゲン等との混合物として用いてもよい。

#### (c) 電子供与体

電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸、マロン酸、有機酸もしくは無機酸のエステル類、モノエーテル、ジエーテルもしくはポリエーテル等のエーテル類等の含酸素電子供与体や、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネート等の含窒素電子供与体を挙げることができる。これらの中では、多価カルボン酸のエステル類、ポリエーテル類が好ましく、さらに好ましくは、芳香族多価カルボン酸のエステル類である。特に芳香族ジカルボン酸のジエステル類が好ましい。また、エステル部の有機基が直鎖、分岐または環状の脂肪族炭化水素が好ましい。

【0021】芳香族ジカルボン酸ジエステルとしては、具体的には、フタル酸、ナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、5, 6, 7, 8-テトラヒドロナフタレン-2, 3-ジカルボン酸、インダン-4, 5-ジカルボン酸、インダン-5, 6-ジカルボン酸等のジカルボン酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチルブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1,

1-ジメチルプロピル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、n-ヘキシル、シクロヘキシル、n-ヘプチル、n-オクチル、n-ノニル、2-メチルヘキシル、3-メチルヘキシル、4-メチルヘキシル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘキシル、4-エチルヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルペンチル、3-エチルペンチル等のジアルキルエステルが挙げられる。これらの中では、フタル酸ジエステル類が好ましく、また、エ



【0024】式中、nは2～10の整数であり、R<sup>7</sup>～R<sup>14</sup>は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、イオウ、リン、ホウ素およびケイ素から選択される少なくとも1種の元素を有する置換基であり、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はお互いに同一でも異なってもよい。任意のR<sup>7</sup>～R<sup>14</sup>、好ましくはR<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。

【0025】上記一般式(III)で示されるポリエーテル化合物としては、具体的には、2-(2-エチルヘキシル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-クミル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-フェニルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-シクロヘキシルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(p-クロロフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(ジフェニルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-ナフチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(2-フルオロフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-デカヒドロナフチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(p-t-ブチルフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジエチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-プロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-ベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-エチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソプロピル-1,

ステル部の有機基の炭素数が4個以上の直鎖または分岐の脂肪族炭化水素が活性、立体規則性の面から好ましい。

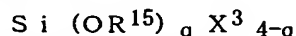
【0022】この具体例としては、フタル酸ジ-n-ブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジ-n-ヘプチル、フタル酸ジエチルなどを好ましく挙げることができる。ポリエーテルとしては、例えば下記一般式(III)で示される化合物を挙げることができる。

【0023】

【化1】

3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-フェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-シクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(p-クロロフェニル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(2-シクロヘキシルエチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-メチル-2-(2-エチルヘキシル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-(1-メチルブチル)-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジ-t-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジネオペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-ベンジル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-フェニル-2-ベンジル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシ

プロパン、2-シクロヘキシル-2-シクロヘキシルメチル-1、3-ジメトキシプロパン、2、3-ジフェニル-1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジシクロヘキシル-1、4-ジエトキシブタン、2、2-ジベンジル-1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジシクロヘキシル-1、4-ジエトキシブタン、2、3-ジイソプロピル-1、4-ジエトキシブタン、2、2-ビス(p-メチルフェニル)-1、4-ジメトキシブタン、2、3-ビス(p-クロロフェニル)-1、4-ジメトキシブタン、2、3-ビス(p-フルオロフェニル)-1、4-ジメトキシブタン、2、4-ジフェニル-1、5-ジメトキシペンタン、2、5-ジフェニル-1、5-ジメトキシヘキサン、2、4-ジイソプロピル-1、5-ジメトキシペンタン、2、4-ジイソブチル-1、5-ジメトキシペンタン、2、4-ジイソアミル-1、5-ジメトキシペンタン、3-メトキシメチルテトラヒドロフラン、3-メトキシメチルジオキサン、1、3-ジイソブトキシプロパン、1、2-ジイソブトキシプロパン、1、2-ジイソブトキシエタン、1、3-ジイソアミロキシプロパン、1、3-ジイソネオペンチロキシエタン、1、3-ジネオペンチロキシプロパン、2、2-エトラメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ペンタメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ヘキサメチレン-1、3-ジメトキシプロパン、1、2-ビス(メトキシメチル)シクロヘキサン、2、8-ジオキサスピロ[5,5]ウンデカン、3、7-ジオキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3、7-ジオキサビシクロ[3,3,0]オクタン、3、3-ジイソブチル-1、5-オキソノナン、6、6-ジイソブチルジオキシヘプタン、1、1-ジメトキシメチルシクロペンタン、1、1-ビス(ジメトキシメチル)シクロヘキサン、1、1-ビス(メトキシメチル)ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、1、1-ジメトキシメチルシクロペンタン、2-メチル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ジイソブチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-イソアミル-1、3



で表されるケイ素化合物を用いることができる。

【0028】上記の一般式(IV)において、 $\text{X}^3$ はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子および臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 $\text{R}^{15}$ は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1~10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロア

ージメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-メトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシシクロヘキサン、2-シクロヘキシル-2-エトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシシクロヘキサン、2-イソプロピル-2-エトキシメチル-1、3-ジメトキシシクロヘキサン、2-イソブチル-2-エトキシメチル-1、3-ジエトキシシクロヘキサン、トリス(p-メトキシフェニル)ホスフィン、メチルフェニルビス(メトキシメチル)シラン、ジフェニルビス(メトキシメチル)シラン、メチルシクロヘキシルビス(メトキシメチル)シラン、ジ-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、シクロヘキシル-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シラン、i-プロピル-tert-ブチルビス(メトキシメチル)シランなどが挙げられる。

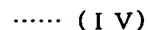
【0026】これらのうち、1、3-ジエーテル類が好ましく用いられ、特に、2、2-ジイソブチル-1、3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ジシクロヘキシル-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ビス(シクロヘキシルメチル)-1、3-ジメトキシプロパン、2-シクロヘキシル-2-イソプロピル-1、3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1、3-ジメトキシプロパン、2、2-ジフェニル-1、3-ジメトキシプロパン、2-シクロペンチル-2-イソプロピル-1、3-ジメトキシプロパンが好ましく用いられる。

【0027】また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(d) ケイ素化合物

固体触媒成分の調製に、前記(a)、(b)および

(c)成分に加えて、場合により(d)成分として、一般式(IV)



ルケニル基、アリール基およびアラルキル基などが好ましい。 $\text{R}^{15}$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。 $\text{R}^{15}$ の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。 $q$ は0~3の整数を示す。

【0029】上記の一般式(IV)で示されるケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロポキシトリクロロシラン、ジプロポキシジクロロシラン、トリプロポキシクロロシランなどを挙げることができる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】この所望に応じて用いられる(d)成分のケイ素化合物は、ケイ素化合物/マグネシウム化合物のモル比が、通常0.01以上、好ましくは0.10以上となる割合で用いられる。このモル比が0.01未満では触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されず、かつ生成ポリマー中の微粉量が多くなる。

#### (B) 有機アルミニウム化合物

本発明に用いられる(B)有機アルミニウム化合物としては、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を有するもの、アルミノキサンおよびそれらの混合物を用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウムおよびトリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

#### (C) 第3成分(電子供与性化合物)

本発明に係るオレフィン重合用触媒の調製には必要に応じて、(C)電子供与性化合物が用いられる。この

(C)電子供与性化合物としては、アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。立体規則性の面から、このうち特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

【0031】(C)電子供与性化合物の使用量は、

(B)有機アルミニウム化合物に対するモル比が0.001～5、好ましくは0.01～1の範囲内である。このアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物の具体例とし

ては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロトキシシラン、テトライソプロトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジ-*t*-ブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルメチルジメトキシシラン、*t*-ブチルエチルジメトキシシラン、*t*-ブチルプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、*t*-ブチルブチルジメトキシシラン、*t*-ブチルイソブチルジメトキシシラン、*t*-ブチル(*s*-ブチル)ジメトキシシラン、*t*-ブチルアミルジメトキシシラン、*t*-ブチルヘキシルジメトキシシラン、*t*-ブチルヘプチルジメトキシシラン、*t*-ブチルオクチルジメトキシシラン、*t*-ブチルノニルジメトキシシラン、*t*-ブチルデシルジメトキシシラン、*t*-ブチル(3,3,3-トリフルオロメチルプロピル)ジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルエチルジメトキシシラン、シクロヘキシルプロピルジメトキシシラン、シクロペンチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*s*-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロピル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、*t*-ブチル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロポキシジメトキシシラン、テキシル(*t*-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキシシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキシルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。



【0032】窒素含有化合物の具体例としては、2, 6-ジイソプロピルピペリジン, 2, 6-ジイソプロピル-4-メチルピペリジン, N-メチル2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの2, 6-置換ピペリジン類; 2, 5-ジイソプロピルアゾリジン, N-メチル2, 2, 5, 5-テトラメチルアゾリジンなどの2, 5-置換アゾリジン類; N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン, N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類; 1, 3-ジベンジルイミダゾリジン, 1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等が挙げられる。

【0033】リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類等である。酸素含有化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロフラン, 2, 2, 6, 6-テトラエチルテトラヒドロフランなどの2, 6-置換テトラヒドロフラン類; 1, 1-ジメトキシ-2, 3, 4, 5-テトラクロロシクロペンタジエン, 9, 9-ジメトキシフルオレン, ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

#### 【I I】固体触媒成分の調製

前記(A)の固体触媒成分の調製は、上記の(a)チタン化合物、(b)マグネシウム化合物、(c)電子供与体、および必要に応じて(d)ケイ素化合物を通常の方法で接触させればよい。

【0034】公知の方法には、特開昭53-43094号公報、特開昭55-135102号公報、特開昭55-135103号公報、特開昭56-18606号公報記載の方法等が挙げられる。例えば、(1)マグネシウム化合物またはマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体および所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕して、チタン化合物と反応させる方法、(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3)前記(1)または(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4)前記(1)または(2)で得られたものに、さらに、電子供与体およびチタン化合物を反応させる方法、(5)マグネシウム化合物またはマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体、チタン化合物および所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下で粉砕したのち、ハロゲンまたはハロゲン化合物で処理する方法などによって調製することができる。

【0035】さらには、これらの方法以外の特開昭56

-166205号公報、-特開昭57-63309号公報、特開昭57-190004号公報、特開昭57-300407号公報、特開昭58-47003号公報記載の方法等によっても、前記(A)の固体触媒成分を調製することができる。また、周期律表I I~I V族に属する元素の酸化物、例えば酸化ケイ素、酸化マグネシウムなどの酸化物または周期律表I I~I V族に属する元素の酸化物の少なくとも1種を含む複合酸化物、例えばシリカアルミナなどに前記マグネシウム化合物を担持させた固形物と電子供与体とチタン化合物とを、溶媒中で、0~200℃、好ましくは10~150℃の範囲の温度にて2分~24時間接触させることにより、固体触媒成分を調製することができる。

【0036】上記のチタン化合物の使用量は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.5~100モル、好ましくは、1~50モルの範囲にするとよい。また、上記の電子供与体の使用量は、上記のマグネシウム化合物のマグネシウム1モルに対して、通常、0.01~10モル、好ましくは、0.05~1.0モルの範囲にするとよい。さらに、ハロゲン化合物として四塩化ケイ素を添加してもよい。

【0037】この接触温度は、通常、-20~200℃、好ましくは、20~150℃の範囲にするとよく、接触時間は、通常、1分~24時間、好ましくは、10分~6時間の範囲にするとよい。この接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタンなどの脂肪族炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素またはこれらの混合物を挙げることができる。

【0038】また、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させるとよい。以上の接触で得られた固体触媒成分は、炭化水素などの不活性溶媒で洗浄してもよい。この不活性溶媒は、上記と同じでよい。また、この固体生成物は、乾燥状態または炭化水素などの不活性溶媒中で保存することもできる。

#### 【I I I】重合

本発明における触媒の成分の使用量については、特に制限はなく、通常、(A)成分の固体触媒成分は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.0005~1ミリモルの範囲になるような量が用いられ、(B)成分の有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子比が通常1~1000、好ましくは10~500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、(C)成分の電子供与性化合物は、

(C) 電子供与性化合物／(B) 有機アルミニウム化合物モル比が、通常0.02～2.0、好ましくは0.05～1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性が得られな



で表される $\alpha$ -オレフィンが好ましい。上記の一般式

(V)において、 $R^{16}$ は水素原子または炭化水素基であって、炭化水素基では飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよい。具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができる。これらのオレフィンは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0040】前記オレフィンの中で、特にエチレン、プロピレンが好適である。また、ブタジエンなどのジエン類、その他各種オレフィン類も用いることができる。本発明におけるオレフィンの重合においては、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、前記(A) 固体触媒成分、

(B) 有機アルミニウム化合物および(C) 電子供与性化合物を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常1～100℃の範囲の温度において、常圧ないし50 kg/cm<sup>2</sup> G程度の圧力で予備重合させ、次いで触媒と予備重合生成物との存在下に、オレフィンを本重合させる。この本重合における重合形式については特に制限はなく、溶液重合、スラリー重合、気相重合、バルク重合等のいずれにも適用可能であり、さらに、回分式重合や連続重合のどちらにも適用可能であり、異なる条件での2段階重合や多段階重合にも適用可能である。

【0041】さらに、反応条件については、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～80 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは2～50 kg/cm<sup>2</sup> G、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、30～100℃の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のオレフィンの種類や重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～100時間程度である。

【0042】分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、本発明における触媒成分については、(A) 成分と(B) 成分と(C) 成分とを所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにオレフィンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、オレフィンを導入して重合を行ってもよい。さらに、この触媒成分は不活性溶媒やオレフィンなどに懸濁して供

いことがある。

【0039】本発明に用いられるオレフィンとしては、一般式(V)



給することができる。

【0043】本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。すなわち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

【0044】

【実施例】次に実施例により本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、固有粘度 $[\eta]$ 、立体規則性 $[mmmm]$ 、 $M_w/M_n$ およびヒ素含有量は次のようにして求めた。

(1) 固有粘度 $[\eta]$ ：デカリンに溶解し135℃で測定した。

(2) 立体規則性 $[mmmm]$ ：重合体を1, 2, 4-トリクロロベンゼンに溶解し、<sup>13</sup>C-NMR(日本電子(株)製EX-400)を用いて130℃にてプロトン完全デカップリング法により測定したメチル基のシグナルを用いて定量した。本発明で用いられるアイソタクチックペンタッド分率 $[mmmm]$ とは、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の“Macromolecules, 6, 925 (1973)”で提案された<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルにより測定されるポリプロピレン分子鎖中のペンタッド単位での、アイソタクチック分率を意味する。また、本<sup>13</sup>C核磁気共鳴スペクトルの測定におけるピークの帰属決定法は、エイ・ザンベリ(A. Zambelli)等の“Macromolecules, 8, 687 (1975)”で提案された帰属に従った。

(3)  $M_w/M_n$ ：ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)の測定結果に基づき算出した。ポリマー濃度0.1重量/容量%の1, 2, 4-トリクロロベンゼン(BHT300 ppmを含む)溶液240マイクロリットルを用い、カラムは混合ポリスチレンゲルカラム(東ソー(株)社製GMH6HT)を使用し、145℃、流速1.0ミリリットル/分にて測定した。検出には赤外検出器を使用し、波長3.41 $\mu$ mを用いた。

(4) ヒ素含有量：チタン化合物を水溶液とし、上澄み液中のヒ素含有量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分析法により測定してチタン化合物中のヒ素含有量を算出した。測定には、1000 ppmヒ素標準溶液を使用して作成し、チタンの影響を標準添加法により補正した検量線を用いた。また、装置はセイコー・インスツルメン

ト(株)SPS 1500VR型を用い、高周波出力1.3kw、プラズマガス流量14リットル/分、オキシリティーガス流量0.2リットル/分、キャリアーガス流量0.4リットル/分、測光高さ(ワークコイル上)12mm、分析波長193.759nmにて測定した。

#### 【実施例1】

##### (1) 四塩化チタンの蒸留

市販の四塩化チタン(ヒ素含有量0.0008重量%)を、実段50段、塔径55mm、塔高4m、多孔板トレイ(ダウンカマー有り)のガラス製連続多段蒸留塔を用いて還流比1にて蒸留した。得られた四塩化チタン中のヒ素含有量(原子換算)を分析したところ、0.00016重量%であった。

##### (2) 固体触媒成分の調製

内容積0.5リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、脱水処理したヘプタンを60ミリリットル、ジエトキシマグネシウム16gを加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素を加えて20分間攪拌した後、フタル酸ジエチル2.5ミリリットルを添加した。この溶液を90℃まで昇温し、引き続き(1)にて得られた四塩化チタンを47ミリリットル滴下し、内温110℃で、2時間攪拌して接触操作を行った。その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄した。さらに、

(1)にて得られた四塩化チタンを77ミリリットル加え、内温110℃で、2時間攪拌して2回目の接触操作を行った。その後、脱水ヘプタンを用いて十分に洗浄を行い、固体触媒成分を得た。

##### (3) プロピレンスラリー重合

内容積1リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、室温にて脱水処理したヘプタン400ミリリットルを加えた。トリエチルアルミニウム2.0ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン0.25ミリモル、上記の固体触媒成分をチタン原子換算で0.005ミリモル加え、水素を0.5kg/cm<sup>2</sup>G張り込み、続いてプロピレンを導入しながら80℃、全圧8kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇温昇圧してから、2時間重合を行った。その後、降温、脱圧し、内容物を取り出し、2リットルのメタノールに投入し、触媒失活を行った。それを濾別し、真空乾燥して、プロピレン重合体を得た。結果を第1表に示す。

【実施例2】市販の四塩化チタン(ヒ素含有量0.0008重量%)を、実施例1と同じガラス製連続多段蒸留塔を用いて還流比2にて蒸留した。得られた四塩化チタン中のヒ素含有量(原子換算)を分析したところ、0.00010重量%であった。

【0045】次に、このヒ素含有量0.00010重量%の四塩化チタンを用いた以外は【実施例1】と同様の触媒調製、重合を行った。結果を第1表に示す。

【比較例1】市販の四塩化チタン(ヒ素含有量0.00

08重量%)をそのまま用いた以外は【実施例1】と同様の触媒調製、重合を行った。結果を第1表に示す。

#### 【実施例3】

##### (1) 固体触媒成分の調製

内容積0.2リットルのフラスコを窒素ガスで置換した後、無水塩化マグネシウム7.9g、n-デカン36ミリリットルおよび2-エチルヘキサノール38ミリリットルを加え、130℃にて2時間加熱した。さらに、無水フタル酸0.9gを加え、130℃にて2時間加熱し、均一な液体を得た。

【0046】別の内容積0.5リットルの攪拌機付きの三つ口フラスコを窒素ガスで置換した後、実施例1

(1)で得られた四塩化チタン(ヒ素含有量0.00016重量%)を200ミリリットルを入れ、-20℃まで冷却した後、先に調製した液体を1時間かけて滴下し、内温110℃まで、4時間かけて昇温した。さらに、フタル酸ジイソブチルを2.4ミリリットル添加し、110℃にて2時間加熱した。得られた固体を濾別し、実施例1(1)で得られた四塩化チタン(ヒ素含有量0.00016重量%)を275ミリリットル加え、110℃にて2時間加熱した。固体を濾別した後、脱水デカンを用いて十分に洗浄を行い、固体触媒成分を得た。

##### (2) プロピレンスラリー重合

内容積1リットルの攪拌機付きステンレス製オートクレーブを十分乾燥し、窒素置換の後、室温にて脱水処理したヘプタン400ミリリットルを加えた。トリエチルアルミニウム0.4ミリモル、ジシクロペンチルジメトキシシラン0.4ミリモル、上記の固体触媒成分をチタン原子換算で0.0075ミリモル加え、水素を1.0kg/cm<sup>2</sup>G張り込み、続いてプロピレンを導入しながら80℃、全圧7kg/cm<sup>2</sup>Gまで昇温昇圧してから、2時間重合を行った。その後、降温、脱圧し、内容物を取り出し、2リットルのメタノールに投入し、触媒失活を行った。それを濾別し、真空乾燥して、プロピレン重合体を得た。結果を第1表に示す。

【比較例2】市販の四塩化チタン(ヒ素含有量0.0008重量%)をそのまま用いた以外は【実施例3】と同様の触媒調製、重合を行った。結果を第1表に示す。

【実施例4】フタル酸ジイソブチル2.4ミリリットルの代わりに2-イソブチル-2-(3-メチルブチル)-2,3-ジメトキシプロパン4.8ミリリットルを用いた以外は【実施例3】と同様の触媒調製、重合を行った。結果を第1表に示す。

【比較例3】市販の四塩化チタン(ヒ素含有量0.0008重量%)をそのまま用いた以外は【実施例4】と同様の触媒調製、重合を行った。結果を第1表に示す。

#### 【0047】

##### 【表1】

第1表

	ヒ素含有量 (原子換算) (重量%)	触媒活性 (kg-PP/g-Ti)	重合体性状		
			$[\eta]$ (dl/g)	$[\alpha]$ (%)	$M_w/M_n$
実施例1	0.00016	330	1.16	96.8	4.3
実施例2	0.0001	330	1.17	97.9	4.4
比較例1	0.0008	260	1.10	97.3	4.3
実施例3	0.00016	95	1.12	97.6	4.2
比較例2	0.0008	75	1.09	97.1	4.3
実施例4	0.0001	300	0.83	97.9	4.8
比較例3	0.0008	240	0.81	97.4	4.8

## 【0048】

【発明の効果】本発明によれば、ヒ素含有量（原子換算）が0.0005重量%以下であるチタン化合物を用い、高活性を発現するオレフィン重合用固体触媒成分、オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方

法を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】第1図は、本発明のオレフィンの重合における一態様を表すフローチャートである。

【図1】

第1図

